Beitrag zur Chemie

der

Jod-Chlor-Verbindungen

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

Vorgelegt von

Dipl. Ing. Adolf Bollmann
aus Stettin

Referent:
Professor Dr. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff

Korreferent:
Professor Dr. F. Straus

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Januar 1928

Universitätsverlag von Robert Noske in Borna-Leipzig
1928

Erscheint auch als Auszug gemeinsam mit Dr.-Ing. Werner Busch in „Ztschr. f. allg. u. anorg. Chemie“

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhalt.

Seite

A. Einleitung 1

B. Prüfung einiger Darstellungsmöglichkeiten für ein Jodoxychlorid . 3

I. Aus Chlormonoxyd und Jod 3

II. Durch Hydrolyse von Jod-5-Chlorid (?) 10

a) Abhandlung über die Existenzmöglichkeit von Jod-5-Chlorid 10

b) Durchführung der Reaktion von Chlor mit Jod bei —90° . . 13

III. Aus Chlorwasserstoff und Jod-5-Oxyd 13

C. Über die Reaktionen von Jod-5-Chlorid mit anorganischen Chloriden 17

I. Flüssigen Chloriden 17

a) Schwefelchlorür 18

b) Phosphor-3-Chlorid 24

c) Antimon-5-Chlorid 25

II. Festen Chloriden 31

a) Metallchloriden 31

1. wasserfreien.

2. kristallwasserhaltigen.

b) Metalloidchloriden 32

1. Phosphor-5-Chlorid.

2. Jod-3-Chlorid.

D. Besprechung der Ergebnisse 34

E. Zusammenfassung 38

Literaturverzeichnis 45

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545807_0104

Einleitung.

Die Verbindungen der Halogene untereinander boten von jeher ein besonderes Interesse, da sie als typische Beispiele dafür angesehen werden können, daß sogar Elemente derselben Gruppe des periodischen Systems sich miteinander verbinden können; die Festigkeit der Bindung wird in erster Linie durch die Größe des Unterschieds in dem elektroaffinen Charakter bedingt. Das positivere Element erscheint als Zentralatom. In Anbetracht der Tatsache, daß Fluor das negativste Element ist, und Jod bereits metallische Eigenschaften besitzt, kann es nicht wundernehmen, daß Jod gegenüber Fluor fünf Valenzen, gegenüber Chlor maximal nur drei und gegenüber Brom nur eine Valenz betätigt. Als wohldefinierte chemische Individuen sind bekannt: Jod-5-Fluorid, Jod-3-Chlorid, Jod-1-Chlorid und Jod-1-Bromid; auch Brom ist gegenüber Fluor noch hinreichend positiv, um Brom-3-Fluorid zu bilden. Ferner sind Verbindungen bekannt, die neben zwei verschiedenen Halogenen noch Sauerstoff im Molekül enthalten. Derartige Substanzen sind nach den Angaben der Literatur (1, 2) [1]) mit Sicherheit nur von den beiden extremen Halogenen Fluor und Jod bekannt: $JOF_3 5H_2O$, und JO_2F, während die Existenz eines Jodoxychlorid nicht einwandfrei erwiesen ist (3). Nach diesen Angaben wurden Jodoxyfluoride aus wasserfreier Flußsäure und Jod-5-Oxyd oder durch Hydrolyse von Jod-5-Fluorid erhalten. Die Darstellung eines Jodoxychlorid wurde aus Chlormonoxyd und Jod versucht.

---

[1]) Die Ziffern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schlusse der Arbeit.

Bei der Darstellung von sauerstoffhaltigen Jod-Halogenverbindungen wurde also meist Halogenoxyd als Ausgangsprodukt verwendet. Bisher sind nur Oxyde von Chlor und Jod bekannt, die grundsätzlich voneinander verschieden sind. Während die ersteren unbeständige, leicht explosive Gase darstellen, sind die Jodoxyde feste Körper, und das höchste Oxyd, Jod-5-Oxyd, zerfällt erst beim Erhitzen auf 300°. Zur Darstellung von chlorhaltigen Jodverbindungen ist bisher nur die Reaktion dieses beständigen Jodoxyds mit Chlorwasserstoff untersucht worden, (4,5) die unter Bildung von Jodchloriden, Chlor und Wasser vor sich geht, während über das Verhalten von Jod-5-Oxyd gegenüber anorganischen Chloriden jegliche Literaturangaben fehlen.

In nachstehender Arbeit wurden die bisher in der Literatur angeführten Versuchsergebnisse über Reaktionen von Jod-5-Oxyd zum Teil nachgeprüft, ergänzt und besonders in bezug auf die Reaktionen mit anorganischen Chloriden erweitert. Wie Vorversuche zeigten, reagiert Schwefelchlorür, Phosphor-3-Chlorid und Antimon-5-Chlorid besonders gut mit Jod-5-Oxyd, so daß diese Reaktionen in erster Linie einem näheren Studium unterzogen wurden.

Da es im Bereich der Möglichkeit lag, daß bei diesen Reaktionen ein Jodoxychlorid entsteht, so wurden zunächst die einzige Literaturangabe über ein Jodoxychlorid von Schützenberger (3) und die Darstellungsmöglichkeiten dieser Verbindung in Analogie zu den Jodoxyfluoriden experimentell geprüft, bevor die eigentlichen Versuche in Angriff genommen wurden. Es gelang zwar nicht, ein Jodoxychlorid herzustellen, jedoch wurde durch diese Versuche ein weiterer Beitrag zur Chemie der Jodchloride und niederen Jodoxyde geliefert.

Prüfung der Darstellungsmöglichkeiten für ein Jodoxychlorid.

In der Literatur findet sich, wie gesagt, nur eine Angabe über ein Jodoxychlorid bei Schützenberger (3), der in einer Abhandlung über Reaktionen von Chlormonoxyd schreibt:

> „Jod liefert ein orangerotes Oxychlorid, das in Nadeln kristallisiert, sehr unbeständig ist und vermutlich die Zusammensetzung $JOCl_3$ hat. Alle Reaktionen wurden unter Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff vorgenommen, um die Heftigkeit zu mildern."

Diese Darstellungsmethode war also zuerst zu prüfen.

Eine analoge Fluorverbindung entsteht durch Hydrolyse von Jod-5-Fluorid (2); es war also zunächst die Möglichkeit der Existenz von Jod-5-Chlorid zu untersuchen.

Ferner ist ein Oxyfluorid durch die Arbeiten von Weinland (1) bekanntgeworden, der aus wasserfreier Flußsäure und Jod-5-Oxyd $JOF_3 5H_2O$ erhalten hat. Entsprechend war die Reaktion wasserfreier Salzsäure mit Jod-5-Oxyd auf die Bildung von $JOCl_3$ hin zu prüfen. Wie schon in der Einleitung erwähnt, ist diese Reaktion in der Literatur beschrieben (4, 5); aber bei diesen Versuchen wurde neben Jodchloriden keine Bildung von Jodoxychlorid beobachtet.

Chlormonoxyd und Jod.

Nach Angabe von Schützenberger (3) wurde gasförmiges, sowie in Tetrachlorkohlenstoff gelöstes Chlormonoxyd[1]) mit einer

[1]) Über die Darstellung und Eigenschaften von Chlormonoxyd finden sich die ersten Angaben bei Balard (7) sowie weitere bei Pelouze (8), G. Lussao (9), V. Meyer (10), Ladenburg (11), Garsarolli und Thurnlackel (12) und in neuester Zeit bei Stephan Goldschmidt (13).

Jod-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung zur Reaktion gebracht. Der oben beschriebene rotgelbe Körper entstand in beiden Fällen als Niederschlag in einer braunroten Lösung. Zur Analyse mußte er von der Flüssigkeit getrennt und gewogen werden. Auf Grund verschiedener Versuche erwies sich zur Trennung des Niederschlages die Filtration in einer Stickstoffatmosphäre am günstigsten.

Die Apparatur (Fig. 1) zur Entwicklung von Chlormonoxyd und zur Durchführung der Reaktion mit Jod-Tetrachlorkohlenstoff-Lösung ist aus beistehender Zeichnung ersichtlich. Das Chlormonoxyd wurde durch Überleiten von Chlor über gelbes Quecksilberoxyd in einem 1 m langen Rohr, das mit fließendem Wasser gekühlt wurde, dargestellt. Das Gasgemisch von Chlor und Chlormonoxyd wurde durch eine mit Eis-Kochsalzmischung auf — 20° gekühlte Vorlage geleitet, wo sich Chlormonoxyd zu einer rotbraunen Flüssigkeit kondensierte, während das Chlor durch einen Dreiweghahn und ein Chlorkalziumrohr in den Abzug geleitet wurde. Der andere Zweig des Dreiweghahnes führte zum Reaktionsgefäß, an dessen oberem Teil sich ein enges Zulaufrohr mit Schliffhahn zum Einfüllen der Lösung befand. Bei den ersten Versuchen wurde das Gefäß mit etwa 20 ccm mit Jod gesättigtem Tetra-Chlorkohlenstoff gefüllt und nach der Reaktion mit Chlormonoxyd die Lösung mit dem Niederschlag in den darunter befindlichen Glasfiltertiegel abgelassen. Später wurde das Gefäß mit reinem Tetrachlorkohlenstoff gefüllt und nach Sättigung mit Chlormonoxyd die Lösung in den Filtertiegel abgelassen; durch ein seitliches Trichterrohr wurde dann die Jodlösung direkt in den Filtertiegel dazugegeben. An das Reaktionsgefäß schloß sich ein Chlorkalziumrohr und dahinter eine Sicherheitswaschflasche mit Natronlauge an, die an eine Wasserstrahlpumpe angeschlossen war. Von dem Quecksilberoxydrohr bis zu dieser Waschflasche waren alle Verbindungen Glas an Gas geschmolzen und die Hähne zur Vermeidung von Explosionen mit Phosphor-5-Oxyd gedichtet. Trotz aller Vorsicht ist einmal das Kondensationsgefäß mit 2 ccm Chlormonoxyd aus

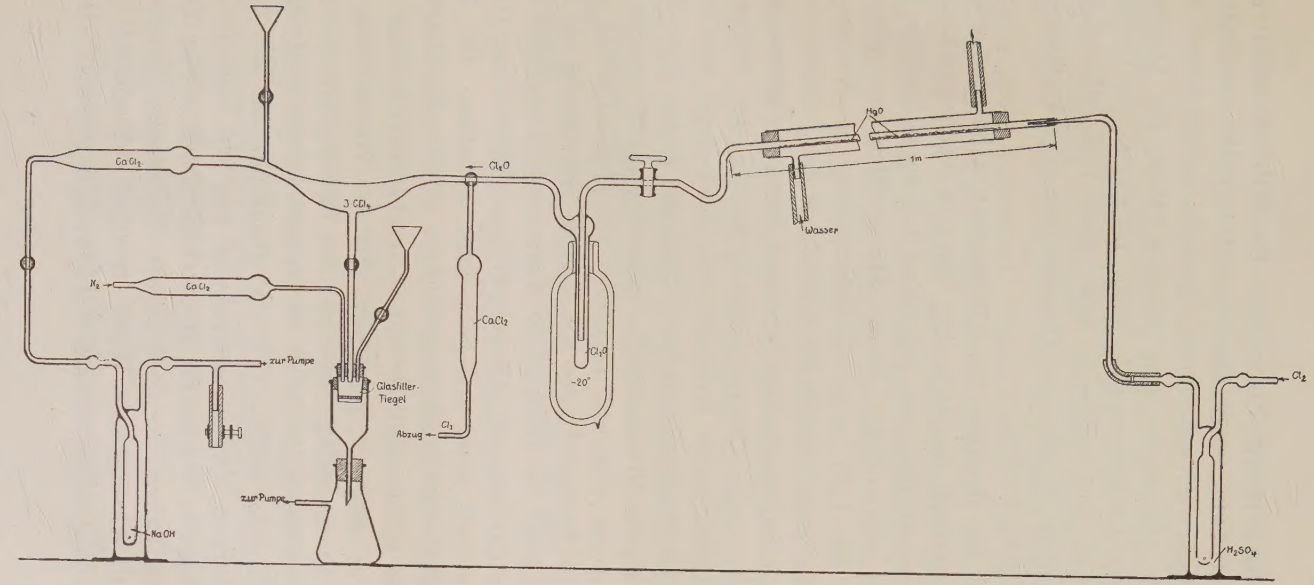

CaCl2
3 ClF3
Cl2O
HgO
1m
Wasser
N2
CaCl2
CaCl2
zur Pumpe
Glasfilter-Tiegel
Cl2O
-20°
Abzug
Cl2
zur Pumpe
NaOH
Cl2
H2SO4

Fig. 1.

unerklärlichen Gründen explodiert. Die Filtriereinrichtung war, wie oben erwähnt, unter dem Reaktionsgefäß eingebaut. Der Glasfiltertiegel war mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung führte das Verbindungsrohr mit dem Reaktionsgefäß, durch die zweite ein Trichterrohr zum Einfüllen der Jodlösung bzw. einer Waschflüssigkeit und durch die dritte konnte zum Trocknen des Niederschlages Stickstoff eingeleitet werden.

Da bei der Reaktion von Chlormonoxyd und Jod auch Jod-3-Chlorid entstand, das sich sehr leicht in Tetrachlorkohlenstoff löste, so war natürlich der aus dieser Lösung abfiltrierte Niederschlag damit verunreinigt. Dieser Niederschlag war hellgelb und zerfloß an der Luft unter Jodabscheidung; in Wasser gelöst, zeigte er fast ausschließlich die Reaktionen der Jodsäure, während Chlorid sich nur in äußerst geringen Mengen nachweisen ließ. Beim Trocknen im Vakuum veränderte sich der Niederschlag; es hinterblieben weiße Kristalle von Jod-5-Oxyd, und Jod und Jodchlorid verflüchtigte sich beim Absaugen, so daß diese Methode zur Reinigung des Niederschlages nicht angewendet werden konnte. Dagegen erwies sich zur Trennung von Jod-3-Chlorid die Behandlung des Niederschlages mit Azeton oder Benzol als brauchbar. Nach zwei- bis dreimaligem Auswaschen hinterblieb ein rein weißes Produkt, daß mit Silbernitrat keine Chlorfällung mehr gab und sich schnell unter Jodabscheidung zersetzte. Bei der Unbeständigkeit des Reaktionsproduktes mußte das Auswaschen und Wägen außerordentlich schnell durchgeführt werden. Trotzdem war es nicht zu vermeiden, daß der Niederschlag bereits bei der Wägung anfing, sich braun zu färben; infolgedessen war es nicht verwunderlich, daß die quantitativen Analysen keine Übereinstimmung zeigten (Tab. 1). Immerhin war aus den Analysenergebnissen klar zu ersehen, daß hier ein niederes Jodoxyd vorlag. Aus den Werten für Jod und Sauerstoff wurde die durchschnittliche Valenz des Jods in der Verbindung berechnet, und diese ergab schwankende Werte zwischen 3,8 und 4,9.

Zu jeder Analyse wurden zwei Einwagen gemacht; eine wurde

mit schwefelsaurer Kaliumjodidlösung versetzt und das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n Thiosulfatlösung titriert.

$$J_2O_x + 2x\,J' + 2x\,H^{\cdot} = (2 + 2x)\,J + x\,H_2O.$$

Die ausgeschiedene Menge Jod entsprach der Summe des durch Oxydation aus Kaliumjodid freigemachten Jodes und des aus dem reduzierten Jodoxyd in Freiheit gesetzten Jodes. Die zweite Einwage wurde nach Reduktion mit schwefliger Säure zur Jodbestimmung allein verwendet. Dieser Jodwert der zweiten Einwage wurde von dem Titrationswert für Jod der ersten Einwage abgezogen und das restliche Jod auf Sauerstoff umgerechnet. Aus dem Atomverhältnis Jod: Sauerstoff wurde die durchschnittliche Jodvalenz in der Verbindung berechnet.

Beispiel:

1. Einwage: 0,0631 g Jodoxyd.	2. Einwage: 0,1436 g Jodoxyd.
Titration: 14,75 ccm 0,1 n Thiosulfat.	Fällung: 0,1458 g Silberjodid.
0,1876 g Jod = 297,2% Jod.	0,0788 g Jod = 54,8% Jod.

Jod + Sauerstoff 297,2% Jod
Jod allein . . . 54,8% „
für Sauerstoff . 242,4% Jod entsprechend 15,28% Sauerstoff.

$$\frac{15{,}28}{8} \cdot \frac{54{,}8}{126{,}9} = x \cdot 1 = 4{,}43.$$

Durchschnittliche Valenz des Jods in der Verbindung = 4,43.

Tabelle 1.

Analysen der Niederschläge.

Nr.	J%	O%	J% + O%	Rest-%	Jodval.	
1	53,8	12,9	66,7	33,3	3,8	Cl_2O-Gas
2	69,5	21,6	91,1	8,9	4,9	
3	54,8	15,3	70,1	29.9	4,4	
4	58,8	18,2	77,0	23,0	4.9	Cl_2O-Lösung
5	54,2	16,0	70,2	29,8	4,7	
6	51,7	12,4	64,1	35,9	3,8	
7	60,8	18,0	78,8	21,2	4,7	

Da Jod-5-Oxyd in jedem Niederschlag nachgewiesen werden konnte und auch als stabilstes Oxyd als Endprodukt des Zerfalls auftrat, so enthielt der Niederschlag sicher Jod-5-Oxyd. Die durchschnittliche Wertigkeit des Jods niedriger als 5 (Tab. 1) ist auf Beimischung von niederen Jodoxyden (J_2O_3? oder J_2O_4?) zurückzuführen. Die Beschaffenheit des Niederschlages stimmte mit älteren Angaben (14—19) über das Verhalten niederer Jodoxyde überein.

Ein Jod-3-Oxyd als solches ist zwar in der Literatur nicht bekannt, sondern nur in Verbindung mit $SO_3 : J_2O_3$. $SO_3 {}^1/_2 H_2O$. Dagegen werden niedere Jodoxyde mit einer Valenz des Jods von vier und höher erwähnt. Fichter und Rohner (16) erhielten eine Verbindung J_4O_9, die sich als Jodat des dreiwertig positiven Jods auffassen läßt, durch Einleiten von Ozon in eine Jod-Chloroformlösung. Dieses Jodoxyd zerfließt schnell an feuchter Luft unter Jodabscheidung zu einem schwarzen Syrup, wobei schließlich Jodsäure auskristallisiert. Die Analysen der Autoren schwankten zwischen den Werten für die Zusammensetzung J_4O_9 und J_3O_7. Die erstere Formel wird als die wahrscheinlichere bezeichnet.

Ein gleiches Produkt erhielt Ogier (17) durch Einwirkung von Ozon auf trockenes Jod, ferner durch Einwirkung eines elektrischen Funkens auf ein Gasgemisch von Jod und Sauerstoff. Auch hier wurde keine gute Übereinstimmung der Analysen erzielt.

Ein anderes niederes Jodoxyd der Formel J_2O_4 wird bei Millon (15) erwähnt, ferner auch in den Arbeiten von Muir (19). Dieses Jodoxyd ist im Gegensatz zu dem erstgenannten J_4O_9 nicht hygroskopisch und zersetzt sich mit Wasser nur langsam.

Die in der vorliegenden Arbeit bei der Reaktion von Chlormonoxyd mit Jod erhaltenen niederen Jodoxyde haben also gleiche Eigenschaften wie die obenbeschriebene Verbindung J_4O_9, der eine durchschnittliche Jodvalenz von 4,5 zukommt. In Abweichung von den früheren Versuchsergebnissen wurden noch niedrigere Werte für die durchschnittliche Jodvalenz erhalten, und zwar schwankende Werte bis zu 3,8. Da auch diese Werte infolge von geringem Zerfall, der sich bereits bei der Wägung

durch Braunfärbung kenntlich machte, noch zu hoch sein dürften, wurde der Schluß gezogen, daß der primär ausfallende Niederschlag aus Jod-3-Oxyd bestand.

Demnach wurde der Reaktionsverlauf in folgender Weise dargestellt:

$$3\,Cl_2O + 2\,J_2 = J_2O_3 + 2\,JCl_3$$
$$5\,J_2O_3 = 3\,J_2O_5 + 2\,J_2$$
$$\text{oder } 4\,J_2O_3 = 3\,J_2O_4 + J_2\ (?)$$
$$5\,J_2O_4 = 4\,J_2O_5 + J_2\ (?).$$

Da bei der Reaktion Chlormonoxyd immer im Überschuß vorhanden gewesen ist, so war als sekundäre Phase der Reaktion nicht nur der Zerfall von Jod-3-Oxyd in Jod und Jod-5-Oxyd, sondern auch die Oxydation von Jod-3-Oxyd zu Jod-5-Oxyd durch Chloroxyd anzusehen.

$$2\,Cl_2O + J_2O_3 = J_2O_5 + 2\,Cl_2.$$

Desgleichen wurde auch Jod-3-Chlorid quantitativ zu Jod-5 Oxyd oxydiert, da bei längerem Einleiten von Chlormonoxyd in die Jodlösung alles Jod in Jod-5-Oxyd übergeführt wurde.

$$2\,JCl_3 + 5\,Cl_2O = J_2O_5 + 8\,Cl_2.$$

Die abfiltrierten Niederschläge bestanden nicht quantitativ aus Jod und Sauerstoff, sondern enthielten noch einen Rest, der als Tetrachlorkohlenstoff identifiziert wurde. Erwähnt sei noch, daß bei der Einwirkung von Chlormonoxyd auf Tetrachlorkohlenstoff die Bildung von Phosgen beobachtet wurde, und daß die niederen Jodoxyde mit Petroläther und Azeton reagierten.

Durch diese Versuche war nachgewiesen, daß bei der Reaktion zwischen Chlormonoxyd und Jod kein Jodoxychlorid entsteht, da in keinem Fall in dem Niederschlag nennenswerte Mengen Chlor nachzuweisen waren. Der von Schützenberger erhaltene Niederschlag bestand aus Gemischen von niederen Jodoxyden, höchstwahrscheinlich ursprünglich aus Jod-3-Oxyd, das schnell in Jod und Jod-5-Oxyd zerfiel. Die braune Farbe, die Schützenberger zu seinem Irrtum veranlaßt haben dürfte, rührte von

Beimischungen von Spuren Jod-3-Chlorid her, das im Benzolauszug nachgewiesen werden konnte. Das von JCl_3 befreite Produkt ist rein weiß.

Jod-5-Chlorid (?)

Wie bereits erwähnt (1, 2), ist eine Halogen-Jod-Sauerstoffverbindung bisher nur vom Fluor bekannt, und zwar entsteht diese Verbindung durch Hydrolyse von Jod-5-Fluorid oder durch Einwirkung von wasserfreier Flußsäure auf Jod-5-Oxyd.

Eine analoge Chlorverbindung wäre wahrscheinlich, wenn Jod-5-Chlorid existenzfähig wäre. Diese Frage ist eingehend von Stortenbecker (19) untersucht worden, der auf Grund des Schmelzpunktdiagrammes von Chlor-Jodschmelzen die Verbindung Jod-5-Chlorid ablehnt, da die Kurve Knickpunkte nur bei Jod-1 und Jod-3-Chlorid zeigte.

In einer Arbeit von Gebrüder Dupré (21) über „volumetrische Bestimmung der Jodverbindungen bei Gegenwart von Chlor- und Brommetallen“ wird als Endprodukt der Einwirkung von Chlor auf Jodide zwar Jod-5-Chlorid angegeben, das im Gegensatz zu Jod-1- und Jod-3-Chlorid kein Jod an Chloroform abgeben und farblos sein soll. Wie wir heute wissen (32), enthält die Lösung jedoch Jodsäure und kein Jod-5-Chlorid.

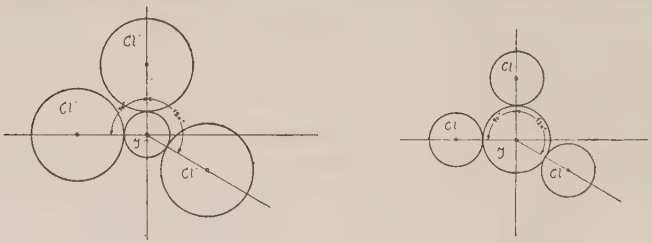
O. Brenken (22) erwähnt in einer Arbeit, daß alle Versuche, ein Jod-5-Chlorid oder Jodoxychlorid darzustellen, negative Ergebnisse hatten. Mit der Reaktion von Jod in flüssigem Chlor befaßte sich außer Stortenbecker (23) Donny und Maresker (24) und Thomas und Dupuis (25), die alle Jod-3-Chlorid erhielten. Die Existenz von Jod-5-Chlorid ist schon deshalb sehr unwahrscheinlich, weil bereits Jod-3-Chlorid sein Chlor sehr leicht abgibt und nach Messungen von Melikoff (26) in Dampfform fast vollständig in Jod-1-Chlorid und Chlor gespalten ist. Beim Schmelzpunkt von 101° besitzt Jod-3-Chlorid einen Chlordampfdruck von 16 Atm., so daß eine Jodverbindung mit noch mehr Chloratomen nicht gerade als wahrscheinlich zu bezeichnen ist.

Die Vorherbestimmung der Existenzmöglichkeit einer Verbindung läßt sich auch nach den in jüngster Zeit von Bragg (27), V. M. Goldschmidt (28, 29) und Magnus (30) auf Grund röntgenographischer Ergebnisse entwickelten Ansichten, die zu einer Lehre von der Konstruktion der Kristalle ausgebaut sind, in einer Reihe von Fällen durchführen, besonders wo es sich um Aufbau kubischer Kristalle handelt. Diese Gedanken haben zur Grundbedingung die dichteste Kugelpackung, dies besagt, daß der Abstand je zweier aufeinanderfolgender Gitterpunkte im Ionengitter durch die Addition der jeweiligen Ionenradien gegeben ist. Dabei wird die Annahme gemacht, daß die kleinsten Kristallbausteine kugelförmige inkompressible Körper darstellen, die nach Maßgabe der Coulomb'schen Anziehungskräfte zusammengehalten werden. Außer dieser geometrischen Forderung ist noch zur Konstruktion eines Kristalles die Kenntnis der Ladung (Wertigkeit) der Ionen, sowie die Kenntnis ihrer gegenseitigen elektrostatischen Beeinflussung erforderlich. Für die letztere sind außer der Coulomb'schen Anziehung häufig auch Polarisationserscheinungen maßgebend. Diese Polarisation wirkt sich meist in einer Veränderung der Elektronenhülle aus, die sich in den niederen Symetrieklassen, von der tetragonalen abwärts, in einer Deformation der als Kugeln betrachteten Ionen zu Rotationsellipsoiden ausprägt. Die Forderung der dichtesten Kugelpackung erfährt durch die Verstärkung der Polarisationseigenschaften mit abnehmender Symetrie erhebliche Einschränkungen und infolge der mangelnden tabellarischen Übersicht über die Radien polarisierter Ionen scheitert in den meisten Fällen die Vorherberechnung vom Kristallgitter niederer Symetrie.

Für eine Verbindung Jod-5-Chlorid kommt auf Grund kristallographischer Überlegungen nur das rhombische oder trigonale Kristallsystem in Frage, wo sich die Chlorionen unter Winkeln von 90 bzw. 120° an das Jodion anlagern würden. Vermessen ist der Ionenradius des Chlorions in Alkaliverbindungen (28) mit $1{,}81 \cdot 10^{-8}$ cm und der des Jodions im Jod-5-Oxyd mit $0{,}94 \cdot 10^{-8}$ cm. Das Größenverhältnis dieser Radien würde die Existenz

von Jod-5-Chlorid zulassen, wie aus nachstehender Zeichnung (Fig. 2a) hervorgeht. Jedoch wird sich in unserem Fall infolge der niedrigen Symetrie eine starke Polarisation bemerkbar machen, die rechnerisch zwar nicht zu erfassen ist, sicher aber das Größenverhältnis dieser Radien stark verändert. Auch eine Extrapolation der Größen der Radien durch Vergleich mit den anderen Jodchloriden ist nicht möglich, da weder Jod-1-Chlorid noch Jod-3-Chlorid bisher röntgenographisch untersucht worden sind.

Eine weitere Schwierigkeit für die theoretische Diskussion des wahrscheinlichen Kristallgitters für Jod-5-Chlorid ergibt sich daraus, daß wir auch mit der Möglichkeit eines Atomgitters rechnen müssen. Die Größenverhältnisse der kleinsten Bausteine würden damit wesentlich andere sein als bei einem Ionengitter, da der Übergang eines Atoms in ein negatives Ion mit einer Volumenzunahme, der Übergang in ein positives Ion mit einer



a b

Fig. 2.

Volumenabnahme verbunden ist. Die Atomradien von Chlor $1{,}07 \cdot 10^{-8}$ cm und Jod $1{,}36 \cdot 10^{-8}$ cm sind bekannt. Das Größenverhältnis dieser Radien bedingt auch durchaus keine sterische Hinderung, wie aus der Zeichnung (Fig. 2b) zu ersehen ist.

Da man weder zwischen den beiden Möglichkeiten Ionen- oder Atomgitter eindeutig entscheiden kann, noch überhaupt ein Atomgitter für diesen Fall in Ermangelung röntgenographischer Grundlagen aufbauen kann, so ist es auch auf Grund der Größenverhältnisse der Atomradien nicht möglich, über die Existenz von Jod-5-Chlorid etwas auszusagen.

Nach dem heutigen Stande der Wissenschaft ist es also nicht möglich, vorauszuberechnen, ob die Existenz von Jod-5-Chlorid infolge „energetischer oder sterischer Hinderung“ möglich ist oder nicht.

Flüssiges Chlor und Jod.

Zur Ergänzung der Literaturangaben über die Einwirkung von flüssigem Chlor auf Jod (siehe S. 10) wurde dieser Umsatz bei —90° durchgeführt. Chlor wurde in einem Schießrohr mit seitlichem Ansatz verflüssigt, dessen unteres Ende von einem entsprechend gekühlten Kupferblock umschlossen war, so daß die Temperatur durch Heben oder Senken des Kühlgefäßes geregelt werden konnte. Bei —90° wurde in das flüssige Chlor feingepulvertes Jod eingeschüttet, das heftig unter Bildung von Jod-3-Chlorid reagierte und sich als ein in flüssigem Chlor schwerlöslicher Niederschlag absetzte. Das überstehende flüssige Chlor wurde im Vakuum abdestilliert und der Dampfdruck des Rückstandes bei 18° mit 40 mm bestimmt, der dem Dampfdruck des Jod-3-Chlorids entspricht. Unter den genannten Arbeitsbedingungen ist also das 3-Chlorid die stabilere Jod-Chlorverbindung bzw. es besitzt eine größere Gitterenergie als ein etwaiges Jod-5-Chlorid. Unter Atmosphärendruck ist demnach auch bei — 90° Jod-5-Chlorid nicht existenzfähig und kommt folglich zur Darstellung von Jodoxychlorid nicht in Frage. Es mag dahingestellt bleiben, ob eine derartige Verbindung unter einem Überdruck von Chlor beständig ist.

Jod-5-Oxyd und Chlorwasserstoff.

Entsprechend der anderen Dastellungsmethode eines Jodoxyfluorides durch Weinland (1) aus wasserfreier Flußsäure und Jod-5-Oxyd wurde die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Jod-5-Oxyd studiert. Diese Reaktion wurde zuerst bei Soubeiran (4) erwähnt; dann findet sich auch in den Arbeiten von Ditte (5) die Bemerkung, daß bei der Einwirkung von trockenem Chlor-

wasserstoff auf Jod-5-Oxyd sich Jodchlorid, Chlor und Wasser bildete. Eine Reaktionsgleichung ist dort nicht angegeben.

Zunächst wurde die Einwirkung von rauchender Salzsäure auf Jod-5-Oxyd verfolgt, eine Reaktion, die bei Zimmertemperatur mit positiver Wärmetönung unter stürmischer Chlorentwicklung vor sich geht. Auch fand bei Eiskühlung, wie festgestellt wurde, noch ein vollständiger Umsatz statt. Es hinterblieb eine klare hellgelbe Lösung, die beim Erwärmen Chlor abspaltete und sich dunkelrot färbte, eine Erscheinung, die auch bei salzsauren Jod-3-Chloridlösungen beobachtet wird. Die hellgelbe Lösung wurde mit Kaliumchlorid versetzt und nach 10 Stunden waren feine Nädelchen auskristallisiert, die sich unter dem Mikroskop sehr gut von den Kaliumchloridkristallen unterscheiden ließen. Da die Kristalle in Wasser leicht löslich waren, wurden sie durch Dekantieren mit einer konzentrierten Kaliumchloridlösung gewaschen. Es blieben klare farblose Nadeln zurück, die nach einer Analyse Chlor, Jod und Kalium im Atomverhältnis 4:1:1 enthielten und demnach der Formel des Doppelsalzes $KClJCl_3$ entsprachen.

Zum Vergleich wurde nach Angabe von Filhol (6) (siehe auch K. A. Hofmanns Lehrbuch der anorganischen Chemie 5. Aufl. S. 222) dieses Doppelsalz aus Kaliumjodat und rauchender Salzsäure dargestellt. Das Reaktionsprodukt erwies sich identisch mit den obenerwähnten Nadeln. Hierzu sei noch bemerkt, daß die Kristalle nicht, wie dort angegeben, „intensiv gelb gefärbt" sind, vielmehr handelt es sich hier um farblose Kristalle in einer intensiv gelb gefärbten Lösung. Die Reaktion von rauchender Salzsäure mit Jod-5-Oxyd verlief unter Bildung von Chlor und Jod-3-Chlorid, wie bereits in der Literatur angegeben ist.

Es wurde dann Chlorwasserstoff und Jod-5-Oxyd zur Reaktion gebracht. Trockener Chlorwasserstoff, entwickelt durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in rauchende Salzsäure, wurde mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, in einer Kühlschlange mit Eiswasser gekühlt und über Jod-5-Oxyd geleitet, das sich in dem Schenkel eines U-Rohres mit eingeschliffenem

Glasstopfen auf einem Propfen Glaswolle befand. Das U-Rohr wurde mit Wasser gekühlt und der überschüssige Chlorwasserstoff durch einen Chlorkalziumturm in den Abzug geleitet. Die Reaktion ging trotz Kühlung mit Wasser äußerst heftig unter Bildung einer rotbraunen Flüssigkeit vor sich, die sich im unteren Teil des U-Rohres sammelte; gleichzeitig sublimierte etwas Jod-3-Chlorid aus dem U-Rohr heraus, Wasser kondensierte sich im Rohr, und Chlor entwich mit dem überschüssigen Chlorwasserstoff in den Abzug Die rotbraune Flüssigkeit erwies sich als eine konzentrierte Jodchloridlösung, und das Atomverhältnis Jod: Chlor wurde in zwei Versuchen wie 1 : 2,63 gefunden, d. h. in der Lösung befanden sich auf 81,5 Teile Jod-3-Chlorid 18,5 Teile Jod-1-Chlorid.

Weitere Versuche wurden bei tieferer Temperatur durchgeführt, so bei 0°, — 10° und — 20°, wo die Reaktion ebenfalls gut von statten ging. Die Jodchloride kristallisierten im U-Rohr in gelb und orange gefärbten Kristallen aus. Dagegen trat keine Reaktion unterhalb des Siedepunktes von Chlorwasserstoff (— 85°) ein.

Die älteren Angaben über die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Jod-5-Oxyd wurden hiermit bestätigt und durch genauere Daten ergänzt. Die Versuche führten zu dem Ergebnis, daß als Reaktionsprodukte Jod-1-Chlorid, Jod-3-Chlorid, Chlor und Wasser auftraten, und der Umsatz nach folgenden Reaktionsgleichungen stattfand:

1. $J_2O_5 + 10\,HCl = 2\,JCl + 4\,Cl_2 + 5\,H_2O$
2. $JCl + Cl_2 = JCl_3$

Die Lösung der Jodchloride nach der Reaktion mit überschüssigem Chlorwasserstoff bei 12° enthielt Jod-3-Chlorid und Jod-1-Chlorid im Gewichtsverhältnis von 81,5:18,5. Das nach Reaktion 1 gebildete Jod-1-Chlorid setzte sich also zum größten Teil zu Jod-3-Chlorid weiter um. Die Reaktion war mit einer großen positiven Wärmetönung verbunden. Innerhalb eines Temperaturintervalls von — 20 bis + 20° ging die Reaktion sehr heftig

vor sich, so daß ein Zwischenprodukt nicht isoliert worden war; flüssiger Chlorwasserstoff (— 85°) reagierte nicht mehr mit Jod-5-Oxyd.

In Anbetracht dessen, daß neben dem Jod-3-Chlorid auch Wasser bei der Reaktion gebildet wurde, spielten sich hier alle Vorgänge der Hydrolyse dieser Verbindung ab, die zur Bildung von Jodsäure, Salzsäure und Jod-1-Chlorid bzw. Jod führte.

$$2\,JCl_3 + 3H_2O = 5\,HCl + JCl + HJO_3$$
$$5\,JCl + 3H_2O = 2\,J_2 + HJO_3 + 5HCl$$

Da über diese Hydrolyse eine ausführliche Arbeit unter Berücksichtigung der gesamten älteren Literatur von Skrabal und Buchta (31) ausgeführt worden ist, erübrigte es sich, an dieser Stelle näher auf dieses Thema einzugehen.

Reaktionen anorganischer Chloride mit Jod-5-Oxyd.

Jod-5-Oxyd und flüssige Chloride.

Durch Reagenzglasversuche wurde zunächst die Einwirkung von Jod-5-Oxyd auf nachstehende flüssige anorganische Chloride ermittelt.

1. Schwefelchlorür.
2. Thionylchlorid.
3. Sulfurylchlorid.
4. Chlorsulfonsäure.
5. Phosphor-3-Chlorid.
6. Arsen-3-Chlorid.
7. Antimon-5-Chlorid.
8. Zinn-4-Chlorid.
9. Titan-4-Chlorid.

Dabei ergab sich:

1. Bei Zimmertemperatur löste sich Jod-5-Oxyd sehr langsam in Schwefelchlorür zu einer dunkelroten Flüssigkeit unter Entwicklung von Schwefel-2-Oxyd. Der Rückstand siedete etwa bei 138°, dem Siedepunkt des Schwefelchlorürs. Näheres siehe Seite 18.
2. Thionylchorid reagierte gut mit Jod-5-Oxyd ebenfalls unter Entwicklung von Schwefel-2-Oxyd. Als Rückstand hinterblieb Jod-3-Chlorid und vermutlich Sulfurylchlorid.
3. Die Reaktion mit Sulfurylchlorid ging dagegen äußerst langsam vor sich. Nach einigen Stunden war die Flüssigkeit nur hellrot gefärbt und unangegriffenes Jod-5-Oxyd setzte sich am Boden ab.

4. Ebenso reagierte Chlorsulfonsäure schlecht mit Jod-5-Oxyd.
5. Sehr gut reagierte bereits bei Zimmertemperatur Phosphor-3-Chlorid. Die Lösung färbte sich dunkelrot und es entwickelten sich violette Joddämpfe. Näheres darüber siehe Seite 24.
6. Arsen-3-Chlorid griff Jod-5-Oxyd sehr schlecht an.
7. Sehr gut war der Umsatz mit Antimon-5-Chlorid. Bei geringem Erwärmen setzte eine heftige Reaktion unter Chlorentwicklung und Abscheidung roter Kristalle in einer dunkelroten Lösung ein, wie Seite 25 näher beschrieben ist.
8. Zinn-4-Chlorid und Titan-4-Chlorid reagierten gar nicht mit Jod-5-Oxyd.

Zur näheren Untersuchung wurden auf Grund dieser Beobachtungen die Reaktionen mit Schwefelchlorür, Phosphor-3-Chlorid und Antimon-5-Chlorid herangezogen.

Jod-5-Oxyd und Schwefelchlorür.

Jod-5-Oxyd und Schwefelchlorür wurden im Molverhältnis von 1 : 1 und 1 : 2 in Schießrohre eingeschmolzen, die auf + 10° gekühlt wurden. Nach einigen Stunden färbte sich das gelbe Schwefelchlorür dunkler; nach 24 Stunden enthielten die Rohre neben festem Jod-5-Oxyd eine ölige dunkelrote und damit nicht mischbar eine spezifisch leichtere hellrote Flüssigkeit. Nach 48 Stunden waren im ersten Rohr keine festen Bestandteile mehr zu sehen. Das zweite Rohr zeigte nach drei Tagen immer noch einen erheblichen Teil von unangegriffenem Jod-5-Oxyd; das Reaktionsprodukt war in der Hauptsache fest. Zwei Mol Jod-5-Oxyd setzten sich also nicht vollständig mit einem Mol Schwefelchlorür um, so daß die folgenden Versuche in dem Mischungsverhältnis 1 : 1 durchgeführt wurden.

Nach Abkühlung in flüssiger Luft kristallierte im ersten Rohr der Hauptbestandteil aus der öligen Flüssigkeit in dunkelroten Kristallen, und der Rest aus der hellroten Flüssigkeit in feinen,

fast farblosen Nadeln aus. Beim Erwärmen schmolzen zunächst bei — 72,7° die farblosen Nadeln von Schwefel-2-Oxyd, während die roten Kristalle von Jod-1-Chlorid bei + 10° noch unverändert blieben. Die Kapillare wurde in der Flamme durch den Überdruck von Schwefel-2-Oxyd aufgeblasen und die hellrote Flüssigkeit war nach der Entspannung vollständig verdampft. Zur restlosen Entfernung des Schwefel-2-Oxyds aus dem Schießrohr wurde das in Eis gekühlte Rohr mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert, wobei sich rotbraune Dämpfe von Jod-1-Chlorid in einer eisgekühlten Vorlage absetzten. Die Hauptmenge der Jod-1-Chlorid-Kristalle blieb im Schießrohr zurück, war aber auch nach längerem Abpumpen nicht trocken zu erhalten. Bei näherer Betrachtung zeigten sich kleine farblose ölige Tropfen neben den Kristallen.

Die qualitative Untersuchung des Inhaltes der eisgekühlten Vorlage ergab Jod-1-Chlorid und keine Schwefelverbindungen. Dagegen gab der Inhalt des Schießrohres neben den Reaktionen auf Jod-1-Chlorid eine starke Sulfatfällung, die offensichtlich durch die Gegenwart der öligen Tropfen bedingt war. Die Reaktionsprodukte der Einwirkung von Jod-5-Oxyd auf Schwefelchlorür waren also Jod-1-Chlorid, Schwefel-2-Oxyd und ein höheres Schwefeloxyd (?), daß sich später als Schwefelsäure erwiesen hat.

Die quantitativen Versuche wurden dann folgendermaßen durchgeführt. In die im Vakuum getrockneten Schießrohre (15 mm ∅ und 50 cm lang) wurden 4,16 g fein gepulvertes Jod-5-Oxyd geschüttet und 1 ccm frisch destilliertes Schwefelchlorür (d. h. 1 : 1 Mol) mit einer in 0,1 ccm geteilten Pipette eingemessen. Während des Einfüllens des Schwefelchlorürs wurde das Rohr in flüssiger Luft gekühlt, um das Eintreten einer Reaktion vor dem Zuschmelzen zu vermeiden. Nach dem Zuschmelzen wurde das Schießrohr in einem eisernen Schutzmantel 48 Stunden lang auf + 10° gekühlt. Zur quantitativen Bestimmung des Schwefel-2-Oxyds wurde der Inhalt des Rohres wieder in flüssiger Luft eingefroren, die Kapillare abgeschlagen und durch einen Kapillar-

druckschlauch mit einer Apparatur verbunden, die aus drei hintereinander eingebauten Vorlagen sowie zwei Zehnkugelrohren und einer Hochvakuumpumpe bestand. Die erste Vorlage, ein U-Rohr mit eingeschliffenem Stopfen, wurde, um Jod-1-Chlorid zurückzuhalten, in Eiswasser, die zweite und dritte zur Kondensation des Schwefel-2-Oxyds mit flüssiger Luft gekühlt. Zwischen der zweiten und dritten Vorlage befand sich ein Schliffhahn und hinter der dritten Vorlage kam ein Dreiweghahn, der einerseits zur Volperpumpen, andererseits zu den beiden Zehnkugelrohren führte, die an die Vakuum-Wasserstrahlpumpe angeschlossen werden konnten.

Wenn sich das Schießrohr von — 180° an langsam erwärmte, so schmolzen zunächst bei — 72,7° die Schwefel-2-Oxyd-Kristalle, bei — 10,1° verdampften diese und kondensierten sich in der zweiten Vorlage (Kühlung — 180°); Spuren Jod-1-Chlorid und Jod schlugen sich in der ersten Vorlage (Kühlung 0°) nieder und färbten den Inhalt der zweiten Vorlage rötlich. Um das Schwefel-2-Oxyd quantitativ aus dem Schießrohr zu entfernen, wurde die Appartatur ausgepumpt, wobei das Schießrohr auf 0° gekühlt wurde, dann der Hahn zwischen der zweiten und dritten Vorlage geschlossen. Nach einigen Stunden wurde das Schwefel-2-Oxyd in die dritte Vorlage umdestilliert, 5%ige Sodalösung in die Zehnkugelrohre gefüllt und das Schwefel-2-Oxyd durch den Dreiweghahn langsam in die Zehnkugelrohre verdampft. Das Schießrohr wurde dann zugeschmolzen, und an seiner Stelle ein Chlorkalziumrohr an die Apparatur angesetzt; dann wurde die Apparatur bei Kühlung der Vorlagen auf 0° mit Luft durchgespült, um das Schwefel-2-Oxyd quantitativ in der Natriumkarbonatlösung zu adsorbieren. Der Inhalt der Zehnkugelrohre wurde in einem Meßkolben auf 200 ccm aufgefüllt und in je 25 ccm nach Oxydation mit Brom der Schwefelgehalt als Bariumsulfat bestimmt. Die Bestimmung des Schwefel-2-Oxyds durch Titration ergab voneinander abweichende Werte, da Spuren Jod-1-Chlorid aus den Vorlagen in die Natriumkarbonatlösung von dem Luftstrom mitgenommen wurden. Trotz zahlreicher Versuche war eine gute

Übereinstimmung der einzelnen Schwefelanalysen nicht zu erzielen. Die gebildete Menge Schwefel-2-Oxyd schwankte zwischen 80 und 90% (siehe Tab. 2, Vers. 1—4). Etwa die Hälfte aller Schießrohre ging in Trümmer, bevor sie zur Analyse des Schwefel-2-Oxyds geöffnet wurden; teils haben sie den Druck, teils die starke Abkühlung in flüssiger Luft nicht ausgehalten.

Tabelle 2.

Schwefelanalysen.

Einwage 1,0 ccm S_2Cl_2 entsprechend 0,7965 g Schwefel.

Nr.	Schwefelbestimmung des SO_2			% S	Schwefelbestimmung des H_2SO_4 im Rückstande		
	in 25 ccm g $BaSO_4$	in 25 ccm g S	in 200 ccm g S		g $BaSO_4$	g S	% S
1	0,5917	0,0813	0,6500	81,5	1,0542	0,1449	18,2
2	0,6440	0,0885	0,7070	88,7	—	—	—
3	0,6323	0,0870	0,6950	87,2	0,7390	0,1003	12,6
4	0,6571	0,0902	0,7213	90,5	0,5278	0,0725	9,1
5	0,6862	0,0943	0,7540	94,7	0,2960	0,0406	5,1
6	0,6744	0,0925	0,7400	92,8	0,4001	0,0549	6,9
7	0,7159	0,0984	0,7865	98,7	0,0692	0,0095	1,2
8	0,7190	0,0988	0,7914	99,3	0,0284	0,0039	0,5
9	0,5682	0,0781	0,6250	78,5	1,1761	0,1615	20,3

Schwieriger gestaltete sich die Feststellung, daß neben Jod-1-Chlorid noch Schwefelsäure im Rohr vorhanden war, die sich äußerlich als ölige Tropfen, wie oben erwähnt, zu erkennen gegeben hatte. Bei Zimmertemperatur, besser nach geringem Erwärmen, destillierte der größte Teil des Jod-1-Chlorids beim Absaugen in die Vorlage über. Der Inhalt der Vorlage war bei Zimmertemperatur flüssig und erwies sich nach einer Analyse als reines Jod-1-Chlorid, frei von Spuren einer Schwefelverbindung. Zur Schwefelbestimmung des Rückstandes (Jod-1-Chlorid und Schwefelsäure) im Rohr wurde wegen der Gegenwart von Jod-1-Chlorid die Lösung mit Zinkstaub reduziert, um Jod und Jodsäure, die infolge Hydrolyse entstanden waren, in Jodid zu überführen und dann mit Bariumchlorid gefällt. Auch diese Werte

schwankten entsprechend der gefundenen Menge Schwefel-2-Oxyd, wie aus der Tabelle 2 zu ersehen ist. Die Trennung des öligen Rückstandes von Jodchlorid wurde durch Erwärmen im Vakuum versucht. Nachdem das Jodchlorid längere Zeit abgesaugt war, hinterblieb im Schießrohr nach Herstellung des normalen Luftdruckes in der Apparatur eine schwach-rot gefärbte Flüssigkeit, die mit Wasser unter Zischen, Schäumen und starker Nebelbildung reagierte. Diese wässrige Lösung war sauer, zeigte starke Sulfatfällung, Spuren von Jod-1-Chlorid, und die saure wie alkalische Lösung entfärbte Indigo, infolge der Gegenwart von Jodchlorid und nicht, wie anfänglich vermutet, von einem höheren Schwefeloxyd. Die ölige Flüssigkeit wurde wasserklar erhalten, nachdem das Schießrohr etwa 5 cm vom unteren Ende entfernt eingeengt und nach längerem Erwärmen an dieser Einschnürung unter Vakuum abgeschmolzen worden war. Die wässrige Lösung zeigte dann nur noch Sulfatreaktion. Bei Kühlung auf 0^0 fand keine Kristallisation der öligen Flüssigkeit statt, deren Siedepunkt über 250^0 lag. Auf Grund dieser physikalischen Daten konnte hier Schwefel-3-Oxyd nicht vorliegen; dagegen lag die Vermutung nahe, daß sich Schwefelsäure unter dem Einfluß von Spuren Feuchtigkeit gebildet hatte. Auch die Unregelmäßigkeiten der Analysenergebnisse konnten hiermit ihre Begründung finden. Die Klärung der Sachlage wurde durch weitere Versuche herbeigeführt, bei denen dem Ausschluß jeglicher Feuchtigkeit besondere Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Diese Versuche ergaben 90—95% des Schwefels als Schwefel-2-Oxyd (Versuch 5 und 6) und einige Prozente Schwefel im Rückstand. Der fast vollständige Umsatz des Schwefelchlorürs zu Schwefel-2-Oxyd bei diesen Versuchen bestätigte die Annahme, daß die Bildung der öligen Tropfen durch die Gegenwart von Feuchtigkeit veranlaßt wurde. Die Möglichkeit hierzu war gegeben, da Schwefelchlorür leicht Wasser aus der Luft anzieht und es beim Abmessen und Einfüllen in das Schießrohr einige Augenblicke mit der feuchten Zimmerluft in Berührung kam. Die ersten Versuche waren nämlich an schwülen Julitagen durchgeführt, an denen die relative

Feuchtigkeit der Laborluft so groß war, daß sich die Wände feucht beschlugen und von den Leitungsrohren Wasser heruntertropfte. Die letzten Versuche dagegen wurden im Wintersemester in zentral-geheizten Räumen bei trockner Luft angestellt. Bei den neuen Versuchen wurde Schwefelchlorür unter völligem Ausschluß von Luftfeuchtigkeit abgemessen, wie aus beistehender Zeichnung Fig. 3 leicht ersichtlich ist. Das Schießrohr wurde nach dem Einfüllen des Jod-5-Oxyds während der Abkühlung in flüssiger Luft mit trockener Luft durchgespült. Über die

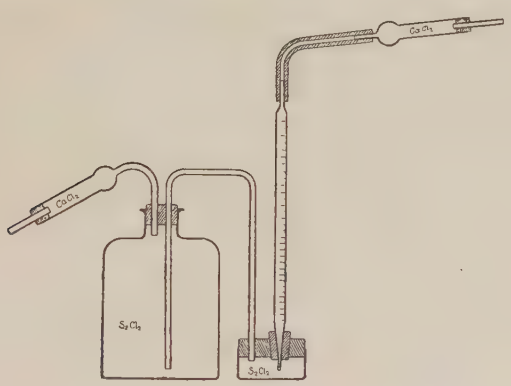


Fig. 3.

Pipette war ein genau in das Schießrohr passender, einfach durchbohrter Stopfen gestreift, so daß beim Einfüllen Luftfeuchtigkeit nicht mit Schwefelchlorür in Berührung kam. Das Rohr wurde dann, wie üblich, unter Aufsatz eines Chlorkalziumrohres zugeschmolzen. Der Erfolg dieser Maßnahme war, daß sich 98—99% (Versuch 7 und 8) des Schwefelchlorürs zu Schwefel-2-Oxyd umsetzte. Das Rohr hatte beim Öffnen Überdruck, trotzdem es in flüssiger Luft gut gekühlt war; ein farb- und geruchloses Gas entwich, das als Sauerstoff identifiziert wurde. Da bei peinlichstem Ausschluß von Feuchtigkeit keine Schwefelsäure mehr auftrat, so war es erwiesen, daß die Bildung der Schwefelsäure auf den Einfluß der Feuchtigkeit zurückzuführen ist.

Als Gegenprobe wurde ein Versuch mit feuchtem Schwefelchlorür durchgeführt, wobei der Umsatz zu Schwefeldioxyd nur 78,5% (Versuch 9) betrug und entsprechend große Mengen Schwefelsäure im Rohrrückstand vorhanden waren. Bereits einige Minuten nach dem Zuschmelzen erwärmte sich der Rohrinhalt, wobei die Reaktion heftig einsetzte. Nach drei Stunden war kein festes Jod-5-Oxyd mehr zu beobachten; die Feuchtigkeit hatte also nicht nur eine höhere Oxydation des Schwefels verursacht, sondern die Reaktion auch sehr beschleunigt.

Bei Zimmertemperatur setzte sich also Jod-5-Oxyd mit ganz trockenem Schwefelchlorür im Schießrohr quantitativ um. Die Reaktion dauerte bei einer Einwage von 4,16 g Jodoxyd und 1 ccm Schwefelchlorür etwa 30 Stunden bei einer Temperatur von +10°. Der Schwefel wurde zu Schwefel-2-Oxyd oxydiert, während das Jod-5-Oxyd zu Jod-1-Chlorid reduziert wurde, außerdem entstand noch freier Sauerstoff.

$$J_2O_5 + S_2Cl_2 = 2\,JCl + 2\,SO_2 + {}^1/_2\,O_2.$$

Bei Gegenwart geringer Mengen Wasser wurde der Schwefel weiter zu Schwefelsäure oxydiert und die Reaktionsgeschwindigkeit stark beschleunigt.

$$J_2O_5 + S_2Cl_2 + H_2O = 2\,JCl + SO_2 + H_2SO_4.$$

Jod-5-Oxyd und Phosphor-3-Chlorid.

Als zweite Reaktion wurde die Einwirkung von Phosphor-3-Chlorid auf Jod-5-Oxyd untersucht. Wie der Reagenzglasversuch bereits gezeigt hatte, erhitzte sich Phosphor-3-Chlorid beim Einstreuen von fein gepulvertem Jod-5-Oxyd zum Sieden (+78°). Bei geeigneter Kühlung ging die Reaktion auch ohne Gasentwicklung von statten; es schied sich Jod aus und bei 0° wurde die ganze Masse fest. Zur genaueren Untersuchung wurden die Reaktionsprodukte fraktioniert.

In einem Destillationskolben mit einem 75 cm langen Ansatzrohr wurden 8 ccm Phosphor-3-Chlorid mit 5 g Jod-5-Oxyd zur

Reaktion gebracht, d. h. es entsprachen 1 Mol J_2O_5 über 5 Mol PCl_3. Dieses Mischungsverhältnis wurde deshalb so gewählt, weil bei der Reaktion Jod frei wird und zur vollständigen Abscheidung des Jods 5 Mol Phosphor-3-Chlorid notwendig sind. Der Kolben wurde während der Reaktion mit Eis gekühlt und die entstehende dunkelrote Flüssigkeit danach vorsichtig erhitzt. Bei $+78^0$ destillierten die ersten Anteile über, die Temperatur stieg dann langsam auf $+107^0$ an und blieb einige Zeit konstant. Nach einem raschen Anstieg auf über 140^0 wurde die Destillation unterbrochen. Das Destillat war durch Jod rot gefärbt, im Verlängerungsrohr kristallisierte Jod aus, und der Kolben war nach Abkühlung ganz mit Jodkristallen angefüllt. Da 78^0 der Siedepunkt des Phosphor-3-Chlorids und 107^0 der des Phosphoroxychlorids ist, so war das Destillat demnach ein Gemisch von beidem. Der Rückstand im Kolben bestand nur aus Jod. Die Reaktion verlief also unter Bildung von Phosphoroxychlorid und Jod nach der Gleichung:

$$J_2O_5 + 5\,PCl_3 = 5\,POCl_3 + J_2.$$

Die Bildung eines Jodchlorids wurde nicht beobachtet, sondern das Jod-5-Oxyd wurde in diesem Fall quantitativ zu Jod reduziert.

Jod-5-Oxyd und Antimon-5-Chlorid.

Mit Antimon-5-Chlorid reagierte Jod-5-Oxyd erst beim Erwärmen auf 75^0 unter Abscheidung roter Kristalle und Chlorentwicklung. Die Versuche wurden zunächst in Schießrohren durchgeführt. In die gut getrockneten Rohre wurde Jod-5-Oxyd eingewogen und Antimon-5-Chlorid mit einer Pipette unter peinlichster Vermeidung der Einwirkung von Feuchtigkeit, wie S. 23 beschrieben worden ist, eingemessen. Zunächst wurden mehrere Rohre mit Jod-5-Oxyd und Antimon-5-Chlorid im Molverhältnis 1:1, 1:2, 1:3 und 1:6 vier Stunden lang auf 100^0 erhitzt. Der Inhalt aller Rohre war nach dem Erhitzen fest, teils rote Kristalle einer Doppelverbindung von Antimon-5-Chlorid und Jod-3-Chlorid, teils unverändertes Jod-5-Oxyd, teils eine gelbliche Masse von Antimon-5-Oxyd und Antimon-5-Chlorid. Je größer

der Überschuß an Antimon-5-Chlorid war, desto mehr rote Kristalle waren vorhanden und im vierten Rohr (Molverhältnis 1:6) war unter dem Mikroskop kein Jod-5-Oxyd mehr zu erkennen. Die Rohre zeigten beim Öffnen alle Überdruck von Chlor. Bei 80° sublimierten die Kristalle im geschlossenen Rohr fort, als Rückstand verblieb ein gelbes Pulver, das kein Jod mehr enthielt und aus einem Gemisch von Antimon-5-Oxyd und -Chlorid bestand. An feuchter Luft rauchten die roten Kristalle und wurden bei der Zersetzung gelb. In verdünnter Weinsäure lösten sie sich klar auf, während beim Lösen in Wasser ein weißer Niederschlag von Antimonsäure beobachtet wurde. Die Kristalle bestanden aus Antimon, Chlor und Jod.

Quantitative Analysen wurden bei Versuchen mit einer Einwage von 2,635 g J_2O_5 und 6 ccm $SbCl_5$, d. h. 1:6 Mol, durchgeführt. Zur Chlorbestimmung wurde das Rohr in flüssiger Luft gekühlt, die Kapillare abgeschnitten und das Rohr durch einen Druckschlauch mit zwei Zehnkugelrohren verbunden, die mit 5%iger Kaliumjodidlösung gefüllt waren. Das Rohr wurde dann langsam auf 0° erwärmt und das austretende Chlor durch die Zehnkugelrohre gesaugt. Nachdem der Überdruck im Rohr bei 0° ausgeglichen war, wurde das obere Ende abgeschnitten und ein doppeltdurchbohrter Stopfen mit Zu- und Ableitungsrohr aufgesetzt, um das Rohr mit trocknem Stickstoff durchzuspülen. Die Analyse des Chlors ergab Werte, die 7% des Gesamtchlors entsprachen (siehe Tab. 3). Nach Entfernung des Chlors wurde der Dampfdruck im Rohr gemessen, der dem des Jod-3-Chlorids entsprach. Zur Analyse wurden einige rote Kristalle, die nach dem Absprengen der Spitze schnell aus dem Rohr in ein Wägeglas geschüttet waren, in Weinsäure gelöst und die Lösung auf 200 ccm aufgefüllt; in einem aliquoten Teil wurde Antimon mit Schwefelwasserstoff gefällt, in einem anderen nach Reduktion mit schwefliger Säure Chlor und Jod mit Silbernitrat und die beiden Silbersalze chloriert. Die Analysen ergaben das Atomverhältnis $JCl_{10,5}Sb_{1,5}$. Bei der Annahme, die sich später als richtig erwiesen hat, daß die Bestandteile der Verbindung Antimon-5-Chlorid und

Jod-3-Chlorid sind, entsprach diese Bruttoformel der Zusammensetzung $3\,SbCl_5 2\,JCl_3$. Die Summe der Analysenwerte dieser Ele-

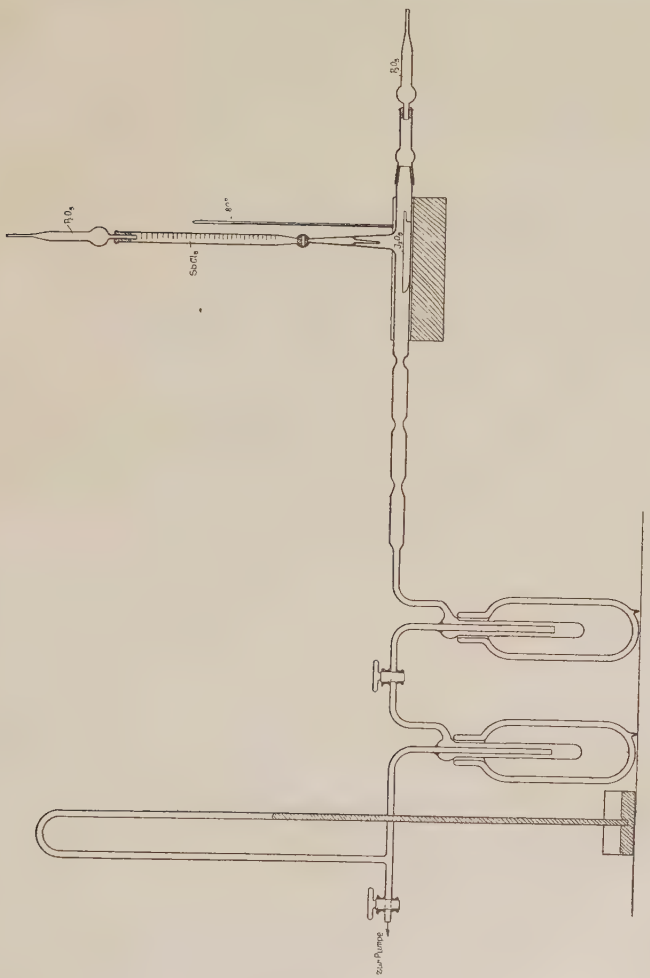


Fig. 4.

mente ergab nur 94%, da die Kristalle an der Luft etwas Feuchtigkeit angezogen hatten. Die Wandungen des Schießrohres waren trotz Schrägstellung beim Erhitzen nach der Reaktion fast gänzlich

mit einem Anflug von Antimonoxyd beschlagen, der sich nicht wegsublimieren ließ, so daß das Doppelsalz $3\,SbCl_5\,2\,JCl_3$ im Schießrohr selbst nicht durch Sublimation gereinigt werden konnte. Es erschien daher vorteilhaft, die Reaktion von vornherein in einem langen offenen Rohr durchzuführen, in dem nachher die Reaktionsprodukte bequem getrennt werden konnten. Die Versuchsanordnung ist aus vorstehender Zeichnung Fig. 4 ersichtlich.

Einige Zentimeter vom Rohrende entfernt, war an einem T-Stück eine Bürette eingeschmolzen, aus der Antimon-5-Chlorid in ein Schiffchen mit Jod-5-Oxyd, das sich darunter im Rohr befand, eingetropft werden konnte. Diese Stelle des Rohres wurde mit einem geheizten Aluminiumblock auf 80° erwärmt. Auf der einen Seite des Aluminiumblocks war das Rohr vor dem Eindringen von Feuchtigkeit durch ein Phosphor-5-Oxyd-Röhrchen geschützt, nach der anderen Seite des Rohres konnten die entstehenden Kristalle fortsublimiert werden. An das Rohr waren noch zwei Vorlagen und ein Manometer, ferner eine Verbindung zur Vakuumpumpe angeschmolzen.

Die Durchführung eines Versuchs geschah in nachstehender Weise. Zunächst wurde das Schiffchen mit einer bestimmten Menge Jod-5-Oxyd in das Rohr geschoben, und zwar soweit, daß es unter das Ausflußrohr der Bürette zu liegen kam. Über das Rohrende wurde ein etwas stärkeres Rohr mit Verbindung zum Phosphor-5-Oxyd-Röhrchen geschoben und mit Picein gedichtet. Dann wurde aus der Bürette 1 ccm $SbCl_5$ in das Schiffchen getropft und der Aluminiumblock langsam auf 80° erwärmt. Mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe wurde ein langsamer Luftstrom durch das Rohr gesaugt, so daß die roten Kristalle nur in der einen Richtung vom Schiffchen wegsublimierten. Nach einigen Minuten wurde wiederum etwas Antimon-5-Chlorid in das Schiffchen getropft und dies fortgesetzt bis etwa 6 Mol Antimon-5-Chlorid mit 1 Mol Jod-5-Oxyd zur Reaktion gebracht waren. In Richtung des Luftstromes kristallisierten hinter der erwärmten Stelle im Rohr eisblumenartige orangerote Kristalle von dem oben erwähnten Doppelsalz aus, weiter entfernt war ein Anflug

von gelbem Jod-3-Chlorid zu beobachten und außerdem wurde Chlor von dem Luftstrom mitgeführt. Im Schiffchen verblieb ein gelblicher Rückstand von Antimon-5-Oxyd und Antimon-5-Chlorid. Die roten Kristalle wurden vorsichtig bei etwa 80° umsublimiert und erwiesen sich optisch einheitlich. Das Rohr wurde zwischen Schiffchen und den roten Kristallen abgeschmolzen. Dann wurde ein Teil der Kristalle weiter sublimiert, während der Rest nach Abschmelzen des Rohrendes zur Analyse verwendet wurde, die das Ergebnis des vorhergehenden Versuches bezüglich der Zusammensetzung $JCl_{10,5}Sb_{1,5}$ vollauf bestätigte (Tab. 3) und 99,6% der Einwage ergab.

Die noch verbliebenen Kristalle von $3\,SbCl_5 2\,JCl_3$ wurden auf Temperaturbeständigkeit in der Apparatur untersucht. Während im geschlossenen Schießrohr die Kristalle noch bei 130° umsublimiert werden konnten, trat im offenen Rohr bereits über 100° Zerfall in Antimon-5-Chlorid und Jod-3-Chlorid ein, eine Erscheinung, die darauf zurückzuführen war, daß im geschlossenen Rohr in der Jod-3-Chlorid-Atmosphäre sich die Doppelverbindung leicht neu bilden konnte, während hier die durch Zerfall entstandenen Jodchloride sich an anderen Teilen der Apparatur absetzten.

Tabelle 3.

Einwage: 2,635 g J_2O_5 und 14,1 g (6 ccm) $SbCl_5$.

	Thiosulfat 0,1 n	Chlor	Chlor
Chlorbestimmung	20,78 ccm 19,75 „	590 mg 561 „	7,9 % 6,7 %
Analyse der roten Kristalle Einwage: 0,0381 g	Sb: 0,0094 g 1,48 Atome J: 0,0067 g 1,0 „ Cl: 0,0197 g 10,5 „ 0,0358 g = 94 %		$JCl_{10,5}Sb_{1,48}$
Einwage: 0,3918 g	Sb: 0,1022 g 1,52 Atome J: 0,0811 g 1,0 „ Cl: 0,2170 g 10,9 „ 0,3903 g = 99,6 %		$JCl_{10,9}Sb_{1,52}$

Jod-3-Chlorid kondensierte sich beim Absaugen in der mit flüssiger Luft gekühlten Vorlage, der Rückstand im Rohr war bei Zimmertemperatur flüssig und an den Rändern der Flüssigkeit ($SbCl_5$) traten wieder einige rote Kristalle auf. Bei dieser Zersetzung bildeten sich sehr geringe Mengen von blauschwarzen Kristallen, die sich vor der Vorlage absetzten und in Farbe und Kristallform mit den von O. Ruff (34) beschriebenen Kristallen der Formel $SbCl_5 2JCl$, die er bei der Einwirkung von Jod auf Antimon-5-Chlorid erhalten hatte, identisch waren. Die Bedingungen zur Bildung dieser Kristalle durch Zersetzung von $3SbCl_5 2JCl_3$ bei 100° waren durchaus gegeben, da bei dieser Temperatur Jod-3-Chlorid fast vollständig in Chlor und Jod-1-Chlorid zerfallen und Antimon-5-Chlorid im Reaktionsraum vorhanden war. Durch die Zersetzung der roten Kristalle in Antimon-5-Chlorid und Jod-3-Chlorid wurde die vermutete Konstitution der Kristalle als Doppelverbindung $3SbCl_5$-$2JCl_3$ vollauf bestätigt.

Sehr zahlreich sind die bereits bekannten Doppelverbindungen von Antimon-5-Chlorid mit Halogeniden, ganz abgesehen von den vielen Doppelsalzen mit organischen Verbindungen. Bisher waren an Verbindungen des Antimon-5-Chlorids mit Jodchloriden nur die mit Jod-1-Chlorid bekannt: $SbCl_5 2JCl$ (34) und $SbCl_5 3JCl$ (34). Die hier neu dargestellte Verbindung mit Jod-3-Chlorid, $3SbCl_5 2JCl_3$, ist in ihrem Typus in den bereits bekannten Verbindungen $3SbCl_5 2SbF_5$ (35) und $3SbCl_5 2NO_2$ (36) vertreten. Weiterhin sind zahlreiche anorganische Doppelverbindungen mit Antimon-5-Chlorid bekannt (35) bis (49).

Die Reaktion von Antimon-5-Chlorid mit Jod-5-Oxyd verlief bei 80° unter Bildung von Chlor, einer Doppelverbindung von Antimon-5-Chlorid mit Jod-3-Chlorid der Formel $3SbCl_5 2JCl_3$ und Antimon-5-Oxyd. Die Verbindung $3SbCl_5 2JCl_3$ bildete rubinrote Nadeln und auch kompakte Kristalle, die sich umkristallisieren ließen. Beim Erwärmen im offenen Rohr auf 100° zerfiel die Verbindung in Jodchloride und Antimon-5-Chlorid, und es

bildeten sich aus den Zerfallsprodukten geringe Mengen blauschwarzer Kristalle von $SbCl_5 2JCl$. An feuchter Luft rauchten die roten Kristalle und zersetzten sich schnell.

Jod-5-Oxyd und feste Metallchloride.

Zunächst wurde eine Reihe wasserfreier Metallchloride auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Jod-5-Oxyd untersucht. Die Chloride wurden bei 130° getrocknet oder zur Entfernung des Kristallwassers geschmolzen und in einem Sauerstoffstrom gemischt mit Jod-5-Oxyd langsam auf 250° erhitzt. Die Apparatur bestand aus einem offenen Rohr von 60 cm Länge, das etwa zur Hälfte durch einen geheizten Aluminiumblock gleichmäßig erwärmt werden konnte. Von der einen Seite wurde getrockneter Sauerstoff eingeleitet und an der anderen Seite war eine Waschflasche mit schwefelsaurer Kaliumjodidlösung vorgelegt, um das Auftreten von freiem Halogen anzuzeigen. Der Temperaturanstieg wurde sowohl im Aluminiumblock als auch direkt im Reaktionsgemisch gemessen. Die Versuche wurden mit folgenden Metallsalzen durchgeführt: KCl, NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2, $HgCl_2$ und $MnCl_2$. Beide Thermometer zeigten beim Erwärmen einen gleichmäßigen Temperaturanstieg an und bis 275° trat in keinem Fall eine Reaktion ein. Bei 300° spaltet sich Jod-5-Oxyd in Jod und Sauerstoff, so daß eine höhere Temperatur für diese Versuche nicht in Frage kam.

Dagegen reagierten die kristallwasserhaltigen Metallchloride unter Entwicklung von Chlor und Jodchloriden. Die bei 130° getrockneten Salze spalteten bei höherer Temperatur Kristallwasser ab, und dieses bildete zunächst in Einwirkung auf Jod-5-Oxyd Jodsäure. Während Jodide quantitativ und Bromide unvollständig Jodsäure unter Abscheidung von freiem Jod reduzieren, trat hier neben Jodat Chlorwasserstoff auf, der mit Jodsäure, wie S. 15 beschrieben, unter Bildung von Chlor, Jodchloriden und Wasser reagierte. Die Reaktion von $BaCl_2 2H_2O$ verlief z. B. beim Erwärmen mit Jod-5-Oxyd auf 250° folgendermaßen:

$$5\,BaCl_2 2\,H_2O + 6\,J_2O_5 = 5\,BaCl_2 + 10\,HJO_3 + J_2O_5$$
$$5\,BaCl_2 + 10\,HJO_3 = 5\,Ba(JO_3)_2 + 10\,HCl$$
$$J_2O_5 + 10\,HCl = 2\,JCl_3 + 4\,Cl + 5\,H_2O$$

$$5\,BaCl_2 2\,H_2O + 6\,J_2O_5 = 5\,Ba(JO_3)_2 + 2\,JCl_3 + 2\,Cl_2 + 5\,H_2O.$$

Auch $MnCl_2 4\,H_2O$ verhielt sich analog.

J_2O_5 und feste Metalloidchloride.

Im Gegensatz zu den Metallchloriden reagierte das feste Metalloidchlorid, Phosphor-5-Chlorid, bei 18° sehr gut mit Jod-5-Oxyd unter Bildung von Jod-3-Chlorid, Chlor und Phosphoroxychlorid. Beim Erwärmen fand ein vollständiger Umsatz der beiden festen Körper statt, wenn 5 Mol PCl_5 mit 1 Mol J_2O_5 zur Reaktion gebracht wurden; Chlor entwich, an den kälteren Stellen setzten sich Jod-3-Chloridkristalle ab und am Boden hinterblieb als ölige Flüssigkeit Phosphoroxychlorid. Phosphor-5-Chlorid besitzt bereits bei Zimmertemperatur einen merklichen Dampfdruck und raucht an feuchter Luft. Der Dampf ist nach Messungen von Cahours (50) und Wurtz (51) bei 182° bereits zu 41,7% in Phosphor-3-Chlorid und Chlor gespalten. Wie S. 24 ausgeführt worden ist, reagierte Phosphor-3-Chlorid mit Jod-5-Oxyd heftig unter Bildung von Jod und Phosphoroxychlorid. In unserem Falle fand keine Jodabscheidung statt, sondern ein Teil des Chlors verband sich mit dem Jod zu Jod-3-Chlorid, während der andere Teil als freies Chlor entwich. Jod-5-Oxyd wurde also in Gegenwart von freiem Chlor zu Jod-3-Chlorid reduziert, und dies kann als weiterer Beweis dafür gelten, daß ein Jod-5-Chlorid nicht existenzfähig ist. Der Verlauf der Reaktion wurde folgendermaßen dargestellt:

$$J_2O_5 + 5\,PCl_5 = 5\,POCl_3 + 2\,JCl_3 + 2\,Cl_2.$$

Jod-3-Chlorid reagierte nicht mit Jod-5-Oxyd, eine Erscheinung, die in Anbetracht der Tatsache, daß auch Chlor Jod-5-Oxyd nicht angreift, durchaus zu erwarten war. Zunächst wurde die Einwirkung von Chlor mit dem Ergebnis experimentell

nachgeprüft, daß Jod-5-Oxyd in einer peinlichst getrockneten Chloratmosphäre weiß blieb, die geringsten Spuren Feuchtigkeit veranlaßten jedoch Gelbfärbung, die durch die Bildung von Jod-3-Chlorid verursacht wurde. Dann wurde eine bestimmte Menge Jod-5-Oxyd mit Jod-3-Chlorid in einem Schießrohr eingeschmolzen und auf 300° zwanzig Stunden lang erhitzt. Hiernach wurde das Jod-3-Chlorid aus dem Rohr sublimiert und die eingewogene Menge Jod-5-Oxyd quantitativ zurückerhalten. Eine Einwirkung hatte also nicht stattgefunden.

Besprechung der Ergebnisse.

Die Untersuchung einer Reihe von wasserfreien flüssigen und festen anorganischen Chloriden hinsichtlich ihrer Einwirkung auf Jod-5-Oxyd führte zu dem Ergebnis, daß die Metallchloride KCl, NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2, $HgCl_2$ und $MnCl_2$ sich auch beim Erwärmen auf 250° indifferent verhalten, während die untersuchten Chloride der Metalloide, S_2Cl_2, PCl_3, PCl_5, $SbCl_5$, sich bereits bei 18° bzw. 80° vollständig mit Jod-5-Oxyd umsetzen unter Bildung des Oxyds oder Oxychlorids des Metalloids und Reduktion des Jodoxyds zu Jod bzw. Jodchloriden. Bei der Reaktion mit Antimon-5-Chlorid wurde eine neue Doppelverbindung, $3\ SbCl_5 2JCl_3$ gefunden.

Die kristallwasserhaltigen Metallchloride reagierten beim Erwärmen mit Jod-5-Oxyd, indem die beim Abspalten des Kristallwassers entstehende Jodsäure sich mit den Chloriden umsetzte.

Dieses unterschiedliche Verhalten der wasserfreien Metall- und der Nichtmetallchloride gegenüber Jod-5-Oxyd steht in Parallele mit verschiedenen anderen Eigenschaften dieser Verbindungen. Während z. B. bei den Metallhalogeniden die Reihenfolge der Flüchtigkeit vom Fluorid zum Jodid zunimmt, nimmt sie in gleicher Reihenfolge bei den Nichtmetallhalogeniden ab. Auch unterscheiden sich die Metalloidchloride schon durch ihren Aggregatzustand bei 18° von den Metallchloriden: die ersteren sind fast alle feste Körper, während die letzteren flüssig oder gasförmig sind. Eine Erklärung hierfür finden wir bei Kossel (53), der auf Grund der Ergebnisse der Röntgenforschung die Ansicht entwickelt hat, das Ionengitter infolge des festen Zusammenhaltes durch den polaren Gegensatz der Ionen gegen thermische Ein-

flüsse widerstandsfähiger sind als Molekülgitter. Für die Metallchloride mit hohen Schmelzpunkten ist nun nachgewiesen, daß sie sich in Ionengittern aufbauen und infolgedessen sind auch Ionen in der Schmelze dieser Chloride vorhanden. Im Gegensatz hierzu sind die Metalloidchloride und einige chlorreiche Metallchloride Isolatoren. In einer ausführlichen Arbeit hat W. Biltz (52) die Leitfähigkeit der flüssigen bzw. geschmolzenen Chloride, die bekanntlich ein Kennzeichen für die Anwesenheit von Ionen ist, für Konstitutionsbetrachtungen ausgewertet. Als die beiden Grenzfälle sind demnach zu betrachten einerseits die echten Salze mit Schmelzpunkten über 450° und guter Leitfähigkeit, wie Natriumchlorid, Blei-2-Chlorid usw., andererseits die Metalloidchloride und Chloride mit einem Schmelzpunkt unter 200°, die alle Isolatoren sind und deren Zusammenhalt durch nichtpolare Kräfte bedingt wird (Atom- und Molekülgitter). Fast alle komplexen Chloride, bei denen das Metall mit einer Chlorhülle umgeben ist, gehören hierzu. Zwischen diesen beiden Grenzfällen stellen die Chloride mit schlechter Leitfähigkeit mit Schmelzpunkten zwischen 200° und 450° einen Übergang dar. Wir sehen auch hier einen grundsätzlichen Unterschied zwischen den einfachen Metallchloriden und den Metalloidchloriden. Die stärkere Bindung des Chlors in Ionengitter, bedingt durch die elektrostatische Anziehung der Ionen, macht es leicht verständlich, daß die Metallchloride keine Neigung zeigen, mit Jod-5-Oxyd in Reaktion zu treten, während die Metalloidchloride mit der verhältnismäßig losen Bindung im Molekülgitter sich leicht mit Jod-5-Oxyd umsetzen.

In Anbetracht der Tatsache, daß freies Chlor Jod-5-Oxyd nicht angreift, ist die Erklärung für das Verhalten der Chloride ihm gegenüber nicht nur in einer mehr oder weniger leichten Zersetzlichkeit begründet, sondern die Reaktionsfähigkeit wird auch davon abhängig sein, ob das betreffende Kation eine größere Affinität zu Sauerstoff oder zu Chlor hat. Die Umsetzung eines Chlorids in das Oxyd wird grundsätzlich dann von selbst stattfinden, wenn diese Reaktionen mit einer Abnahme des Energie-

inhaltes des Systems verbunden ist. Definitionsgemäß ist das absolute Maß für die Affinität, die maximal zu gewinnende Arbeit bei der Bildung einer Verbindung aus zwei oder mehreren Elementen. Wenn auch für die Lage des Gleichgewichts, d. h. den Eintritt einer Umsetzung, die maximale Arbeit das exakte Maß darstellt, so gibt die Wärmetönung doch einen ungefähren Anhalt für die Größe der Affinität, obgleich die direkte Gleichsetzung von Affinität und Wärmetönung (Thomson-Berthelot'sche Regel) auf Grund der Folgerungen des zweiten Hauptsatzes nicht zulässig ist. Die Gegenüberstellung der Bildungswärme des Oxyds und Chlorids eines Elements gestattet also rein qualitativ einen Rückschluß auf die Größe der Affinität von Sauerstoff und Chlor zu diesem Element. Die Abweichungen der Werte für die maximale Arbeit uud Wärmetönung sind um so geringer, je größer der thermische Effekt ist.

Tabelle 4.

Element	Bildungswärme der			Reaktion mit J_2O_5
	Chloride	Oxyde	Differenz	
J	+ 21,4 JCl_3	+ 45 J_2O_5	—	—
$Mn^{··}$	+111,99	+ 90	+ 21,99	—
S	+ 14 S_2Cl_2	+ 71,1 SO_2	—	+
$P^{·····}$	+105	+369	−264	+
$As^{···}$	+ 71,39	+156,4	− 85	+
$Sb^{·····}$	+104,87	+229,6	−125	+
$Sn^{····}$	+127,25	+137,8	− 10	—
$Pb^{··}$	+ 85,7	+ 52,9	+ 33	—
$Hg^{·}$	+ 31,3	+ 22,2	+ 9	—
$Hg^{··}$	+ 53,2	+ 20	+ 33	—
$Mg^{··}$	+151,0	+143,9	+ 7,1	—
$Ca^{··}$	+183,89	+151,9	+ 32	—
$Sr^{··}$	+195,66	+141,7	+ 54	—
$Ba^{··}$	+196,88	+125	+ 71,8	—
$Na^{·}$	+ 97,9	+100,7	− 2,2	—
$K^{·}$	+104	+ 86,8	+17,2	—

In vorstehender Tabelle sind die Bildungswärmen der Chloride und Oxyde der untersuchten Elemente nach den Angaben in Landolt-Börnsteins physikalisch-chemischen Tabellen von 1923

zusammengestellt, und wir sehen, daß bei den Nichtmetallen die Bildungswärmen der Oxyde bedeutend höher liegen, als die der Chloride, während bei den Metallen die Bildungswärmen der Chloride entweder höher oder fast gleich groß sind wie die der Oxyde. In voller Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen vorstehender Arbeit kann aus diesen Daten (Tab. 4) gefolgert werden, daß die Metalloide eine bedeutend größere Affinität zu Sauerstoff als zu Chlor besitzen. Es ist daher verständlich, daß ihre Chloride sich leicht mit Jod-5-Oxyd unter Bildung der Oxyde der betreffenden Metalloide umsetzen. Dagegen zeigen die Metallchloride keine Neigung, mit Jod-5-Oxyd in Reaktion zu treten, da die Metalle eine kleinere oder nur sehr wenig größere Affinität zu Sauerstoff als zu Chlor besitzen und daher nicht fähig sind, aus dem Molekül J_2O_5 Sauerstoff abzuspalten.

Zusammenfassung.

Als Aufgabe war gestellt, einige anorganische Chloride auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Jod-5-Oxyd zu untersuchen, im Zusammenhang damit die angebliche Darstellung eines Jodoxychlorids durch Schützenberger auf ihre Richtigkeit zu prüfen, ferner die Darstellung dieser Verbindungen in Analogie mit der der Jodoxyfluoride zu versuchen. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind im folgenden einzeln aufgeführt.

1. Der erste Teil der Arbeit befaßt sich mit der Prüfung einiger Darstellungsmöglichkeiten für ein Jodoxychlorid. Die Literaturangabe von Schützenberger (3) über die Bildung von orangeroten Kristallen von $JOCl_3$ bei der Einwirkung von Chlormonoxyd auf Jod unter Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff wurde experimentell geprüft und fand keine Bestätigung. Die von Schützenberger beschriebenen Kristalle erwiesen sich als ein Gemenge von Jodoxyden, das durch Spuren Jod-3-Chlorid orangerot gefärbt war. Das bei der Reaktion entstandene Jod-3-Chlorid blieb in dem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, während ein rotgelber Niederschlag von Jodoxyden aus der Lösung ausgefallen und abfiltriert worden war. Dieser Niederschlag zersetzte sich sehr schnell in Jod-5-Oxyd und Jod. Auf analytischem Wege wurde unter Versuchsbedingungen, wie sie Schützenberger angewandt hatte, der Niederschlag als Gemisch von Jodoxyden mit einer durchschnittlichen Jodvalenz von 3,8 bis 4,9 erkannt. Im Hinblick auf die leichte Zersetzlichkeit der erhaltenen niederen Jodoxyde mußte die Valenz des Jods in dem primär ausgefallenen Niederschlage noch niedriger sein. Als wahrscheinlichster Wert unterhalb 3,8 wurde 3, entsprechend Jod-3-Oxyd,

betrachtet und demnach der Reaktionsverlauf folgendermaßen dargestellt:

$$3\,Cl_2O + 2J_2 = J_2O_3 + 2\,JCl_3$$
$$5\,J_2O_3 \quad\quad = 3\,J_2O_5 + J_2.$$

Auch wurde beobachtet, daß Jod-3-Chlorid durch Chlormonoxyd quantitativ zu Jod-5-Oxyd oxydiert wurde.

Die älteren Versuchsergebnisse über niedere Jodoxyde wurden mit diesen Daten einem Vergleich unterzogen. Die bisher abgelehnte Existenz eines Jod-3-Oxyds wurde durch die oben beschriebenen Versuche sehr wahrscheinlich gemacht.

Die Einwirkung von Chlormonoxyd auf Tetrachlorkohlenstoff wurde gleichfalls untersucht und dabei die Bildung geringer Mengen Phosgen festgestellt.

2. Weitere Darstellungsmöglichkeiten für ein Jodoxychlorid wurden in Analogie zur Darstellung von Jodoxyfluoriden aus $JF_5 + H_2O$ und $J_2O_5 + HF$ untersucht. Zunächst wurde hierzu die Frage der Existenzmöglichkeit von Jod-5-Chlorid erörtert und dann die Literaturangaben über die Reaktion von Chlor mit Jod durch einen eigenen Versuch bei -90° ergänzt. Theoretische Überlegungen im Anschluß an die Ergebnisse der Röntgenspektroskopie und unserer heutigen Vorstellung von dem Bau der Kristallgitter sowie experimentelle Daten führten zu dem Ergebnis, daß unter Normaldruck diese Verbindung nicht bestehen kann. Auch im zweiten Teil dieser Arbeit fand dieses Ergebnis eine Bestätigung darin, daß Jod-5-Oxyd in Gegenwart von freiem Chlor zu Jod-3-Chlorid reduziert wurde.

3. Es wurde die Reaktion von Chlorwasserstoff mit Jod-5-Oxyd experimentell durchgeführt. Die älteren Angaben über die Reaktion wurden bestätigt und genauer formuliert. Die Reaktion verlief bei 18° sehr heftig unter Bildung von Jod-1-Chlorid, Jod-3-Chlorid, Chlor und Wasser.

$$J_2O_5 + 10\,HCl = 2\,JCl + 4\,Cl_2 + 5\,H_2O$$
$$JCl + Cl_2 \quad\quad = JCl_3.$$

Es wurde festgestellt, daß auch bei -20° die Reaktion sehr

heftig verläuft, während mit flüssigem Chlorwasserstoff (—85°) kein Umsatz mehr stattfand.

Bei diesen Versuchen, sowie auch im zweiten Teil der Arbeit, war die Bildung eines Jodoxychlorides nicht beobachtet worden, so daß diese Verbindung in den Handbüchern der anorganischen Chemie gestrichen werden kann.

4. Der zweite Teil der Arbeit behandelt eine Reihe von Reaktionen des Jod-5-Oxyds mit anorganischen Chloriden über die bisher keine Angaben vorlagen. Vorversuche mit flüssigen Chloriden führten zu dem Ergebnis, daß Schwefelchlorür, Thionylchlorid, Phosphor-3-Chlorid und Antimon-5-Chlorid sehr gut, hingegen Sulfurylchlorid, Chlorsulfonsäure, Arsen-3-Chlorid schlecht und Zinn-4-Chlorid sowie Titan-4-Chlorid gar nicht reagieren. Die Reaktionen von Schwefelchlorür, Phosphor-3-Chlorid und Antimon-5-Chlorid mit Jod-5-Oxyd wurden einer näheren Untersuchung unterzogen, deren Ergebnis in folgendem angeführt wird.

5. Die Reaktion mit wasserfreiem Schwefelchlorür verlief bei 18° unter Bildung von Jod-1-Chlorid, Schwefel-2-Oxyd und Sauerstoff.

$$J_2O_5 + S_2Cl_2 = 2\,JCl + 2\,SO_2 + {}^1/_2\,O_2\,.$$

Die Gegenwart von Feuchtigkeit bewirkte eine weitere Oxydation des Schwefels und führte zur Bildung von Schwefelsäure neben Schwefel-2-Oxyd. Gleichzeitig wurde der an sich träge Umsatz von Jod-5-Oxyd mit Schwefelchlorür stark beschleunigt.

$$J_2O_5 + S_2Cl_2 + H_2O = 2\,JCl + SO_2 + H_2SO_4\,.$$

6. Die Reaktion mit Phosphor-3-Chlorid verlief bei 18° sehr stürmisch unter Abscheidung von Jod und Bildung von Phosphoroxyd-3-Chlorid.

$$J_2O_5 + 5\,PCl_3 = 5\,POCl_3 + J_2\,.$$

7. Die Reaktion mit Antimon-5-Chlorid setzte erst bei 80° ein unter Bildung von Chlor, Antimon-5-Oxyd und einem Doppelsalz der Formel $3\,SbCl_5 2\,JCl_3$, das rubinrote an der Luft

leicht zerfließliche Nadeln bildete. Beim Zerfall dieser Verbindung durch Erwärmen auf 100° wurden geringe Mengen des bereits bekannten Doppelsalzes $SbCl_5 2JCl$ beobachtet.

8. Ferner wurde eine Reihe fester Chloride auf ihre Reaktionsfähigkeit mit Jod-5-Oxyd untersucht. Es zeigte sich, daß die wasserfreien Metallchloride in keinem Fall mit Jod-5-Oxyd reagierten.

9. Dagegen reagierten die kristallwasserhaltigen Metallchloride beim Erwärmen auf 250° mit Jod-5-Oxyd unter Bildung von Jodat, Jod-3-Chlorid, Chlor und Wasser, z. B. Manganchlorid und Bariumchlorid.

10. Auch das feste Metalloidchlorid, Phosphor-5-Chlorid, reagierte bei 18° gut mit Jod-5-Oxyd unter Bildung von Chlor, Jod-3-Chlorid und Phosphoroxychlorid.

$$J_2O_5 + 5\,PCl_5 = 5\,POCl_3 + 2\,JCl_3 + 2\,Cl_2.$$

11. Jod-3-Chlorid reagierte dagegen nach längerem Erhitzen im Schießrohr bei 300° nicht mit Jod-5-Oxyd.

12. Es wurde das gegensätzliche Verhalten der Metallchloride einerseits und der Metalloidchloride andererseits gegenüber Jod-5-Oxyd mit verschiedenen anderen Eigenschaften, ferner auch mit den Ergebnissen einer Untersuchung von W. Biltz über die Konstitution der Halogenide in Parallele gesetzt. Eine Erklärung für das verschiedene Verhalten der Chloride wurde darin gesucht, daß bei diesen beiden Verbindungstypen eine andersartige Besetzung der Kristallgitterpunkte — Metallchloride haben in den meisten Fällen Ionengitter, Metalloidchloride Molekülgitter — vorhanden ist.

Als weitere Ursache wurde die verschiedene Größe der Affinität der Kationen des betreffenden Chlorides zu Sauerstoff im Vergleich mit der zu Chlor betrachtet.

Vorstehende Arbeit wurde im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau ausgeführt. Ich möchte nicht verfehlen, Herrn Professor Dr. Dr. Ing. e. h. Otto Ruff meinen aufrichtigsten Dank dafür auszusprechen, daß er mir durch weitgehendste wirtschaftliche Unterstützung die Anfertigung einer Doktorarbeit in seinem Institute ermöglicht und gefördert hat. Ferner bin ich seinem Assistenten, Herrn Dr. Ing. Werner Busch, für seine Anregungen, sein Interesse und stete Hilfsbereitschaft bei der Durchführung der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.

Literatur.

1. Weinland, Z. f. anorg. Chem. 60 (1908) 163; Chem. Ztg. 32 (1908) 759.
2. Ephraim, Lehrbuch d. anorg. Chem. 1923 S. 300.
3. Schützenberger, B. 2 (1869) 219.
4. Soubeiran, Journ. of Pharm. XIII, 421.
5. Ditte, Lieb. Ann. 156 (1870) 335; Compt. rend. 70, 621.
6. Filhol, Journ. f. prakt. Chem. 18 (1839) 457.
7. Balard, Ann. chim. phys. 57 (1834) 225.
8. Pelouze, Compt. rend. 16 (1835) 43.
9. Gay Lussac, Compt. rend. 14 (1834) 927.
10. V. Meyer, B. 16 (1883) 2998.
11. Ladenburg, B. 17 (1884) 157.
12. Garsarolli-Thurnlackl und Schacherl, Lieb. Ann. 230 (1885) 273.
13. Stephan Goldschmidt, B. 52 (1919) 753.
14. Chrétien, Compt. rend. 123 (1896) 314.
15. Millon, Journ. f. prakt. Chem. 34 (1845) 337.
16. Fichter und Rohner, B. 42 (1909) 4095.
17. Ogier, Compt. rend. 85 (1877) 957; 86 (1878) 722.
18. Kappeler, B. 44 (1911) 3496.
19. Muir, Journ. of chem. soc. London 95 (1909) 656.
20. Stortenbecker, Z. f. phys. Chem. 3 (1889) 11.
21. Dupré, Lieb. Ann. 94 (1855) 365.
22. Brenken, B. 8 (1875) 487.
23. Stortenbecker, Z. f. phys. Chem. 10 (1892) 183.
24. Donny und Maresker, Compt. rend. 20 (1845) 817.
25. Tomas und Dupuis, Compt. rend. 143 (1906) 282; C. 1906 II, 848.
26. Melikoff, B. 8 (1875) 490.
27. Bragg, C. 1920 III, 806.
28. V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze der Elem. VII, Oslo 1926.
29. V. M. Goldschmidt, Z. f. techn. Phys. 8 (1927) 251; B. 60 (1927) 1263.
30. Magnus, Z. f. anorg. Chem. 124 (1922) 288.
31. Skrabal und Buchta, Chem. Ztg. 33 (1909) 1184 u. 1193.
32. Wells und Whealer, Z. f. anorg. Chem. 2 (1892) 255.

33. Weinland und Schlegelmilch, Z. f. anorg. Chem. 30 (1902) 134.
34. O. Ruff, B. 48 I (1915) 2071.
35. O. Ruff, B. 42 (1909) 4021.
36. Besson, Compt. rend. 108 (1889) 1012; C. 1889 II, 19.
37. R. Weber, Jahresber. 1865, 229; Z. f. Chem. 1865, 439.
38. O. Ruff, B. 37 (1904) 4515.
39. R. Weber, Jahresber. 1865, 143.
40. G. Oddo und M. Tealdi, C. 1904 I, 918.
41. O. Ch. M. Davis, C. 1907 I, 223.
42. M. Wölbling, Z. f. anorg. Chem. 57 (1908) 283.
43. V. Lenher, Am. chem. soc. 30 (1908) 740.
44. Deherain, Compt. rend. 52 (1861) 734.
45. A. Rosenhain und Jacobsohn, Z. f. anorg. Chem. 50 (1906) 307.
46. Sudborough, C. 1891 II, 524.
47. W. J. van Heteren, Z. f. anorg. Chem. 22 (1900) 278.
48. Ephraim, Lehrbuch d. Anorg. Chem. 1923 S. 607.
49. Weinland und Feige, B. 36 (1903) 244.
50. Cahours, Lieb. Ann. 14 (1867) 42.
51. Wurtz, B. 3 (1870) 572.
52. W. Biltz, Z. f. phys. Chem. 100 (1922) 52.
53. Kossel, Z. f. Phys. 1 (1920) 395.

Lebenslauf.

Ich, Adolf Ernst Bollmann, evangelischer Konfession, wurde am 24. Juni 1901 zu Stettin geboren. Meine Eltern, Oberst a. D. Adolf Bollmann und Frau Alice, geb. Becker, wohnen in Kassel-Wilhelmshöhe.

In Wittenberg, Stralsund und Breslau besuchte ich von Ostern 1910 bis Februar 1919 höhere Schulen. Von März bis November 1919 gehörte ich als Freiwilliger dem Reichswehr-Feldartillerie-Regiment Nr. 6 im Grenzschutz Schlesien an. Am 24. September 1919 bestand ich die Notreifeprüfung in der Realabteilung des Gymnasiums zu St. Elisabeth Breslau. Ostern 1920 begann ich das Studium der Chemie an der Breslauer Technischen Hochschule. Während der Semesterferien habe ich $3^1/_2$ Monate praktisch gearbeitet, und zwar beim „Bochumer Verein für Bergbau und Gußstahlfabrikation“ in Bochum, bei der Zementfabrik „Silesia“ in Oppeln und bei der Kali-Industrie A.-G., Werk „Bismarckshall“. Im Sommer 1922 habe ich die Vorprüfung, im Mai 1925 die Diplom-Hauptprüfung, beide mit „gut“, bestanden.

Seit dem 1. Juli 1925 arbeite ich unter Herrn Prof. Dr. Ruff im Anorg.-Chem. Institut der Technischen Hochschule Breslau und bin dort seit Anfang des Wintersemesters 1925/26 als Assistent angestellt.